

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭64-22530

⑫ Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和64年(1989)1月25日
B 29 C 55/12		7446-4F	
// B 32 B 15/08	1 0 4	2121-4F	
B 65 D 8/00		A-6694-3E	
B 29 K 67:00			
B 29 L 7:00		4F	
		4F	
		4F	
22:00			審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 金属貼合せ用ポリエステルフィルム

⑮ 特 願 昭62-179862

⑯ 出 願 昭62(1987)7月17日

⑰ 発 明 者 芝 辻 邦 雄 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑱ 発 明 者 杉 本 増 夫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 発 明 者 片 山 一 郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑳ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

# 明 報 書

## 1 発明の名称

金属貼合せ用ポリエステルフィルム

## 2 特許請求の範囲

(1) 二軸配向ポリエステルフィルムであって、密度が1.385以上であり、面配向係数 $f_p$ が0.130以上、0.160未満であることを特徴とする金属貼合せ用ポリエステルフィルム。

但し、 $f_p = (n_1 + n_2) / 2 - n_3$

$n_1$  : 縦方向の屈折率

$n_2$  : 横方向の屈折率

$n_3$  : 厚み方向の屈折率

## 3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は金属貼合せ用ポリエステルフィルムに関するものである。例えば、本発明のポリエステルフィルムは、金属板と貼合せて絞り加工により金属缶をつくるのに使用できる。

(従来の技術)

金属缶内面及び外面の腐蝕防止には、一般的に

は塗料が塗布され、その塗料には熱硬化性樹脂が使用される。さらにまた熱可塑性樹脂を用いる方法がある。例えば、ポリオレフィンフィルムを加熱したティンフリースチールにラミネートしたり、あるいはポリプロピレン樹脂をラミネートすることが試みられている。最近ではまた二軸配向ポリエチレンテレフタレート樹脂を鋼板にラミネートすることが検討されている。

(発明が解決しようとする問題点)

熱硬化性樹脂塗料の塗装は用途に適した塗料が塗装されているが、その多くは溶剤型であり塗膜の形成には数分という長時間と150~250℃の高温の加熱が必要であり、焼付けの際多量の有機溶剤が飛散する。またきびしい加工にはクラックが発生したり、耐蝕性やピンホールにも気を配る必要がある。

熱可塑性樹脂フィルムを使用する場合はこれらの問題点は解決されるが、接着剤を用いてラミネートすると塗装法と同様に溶剤飛散や残留溶剤の問題が残る。接着剤を全く用いない場合もあり、

例えば加熱したティンフリースチールにポリエチレンフィルムをラミネートする方法があるが、ポリエチレンは融点が低くレトルト処理を施すと白色化し剥離することがある。この点、二軸配向ポリエステルフィルムは機械的特性、耐熱性に優れているためレトルト処理を行っても問題がないので最近検討されている。

ラミネートする方法としては、(1)配向ポリエステルフィルムを金属板にラミネートと同時にポリエステルのガラス転移点+80℃～融点の温度で加熱圧着する方法、(2)熱可塑性樹脂フィルムを粘着開始温度より20～80℃高い温度( $T_1$ )に加熱された金属板に仮接着させ、 $T_1+20\sim 80$ ℃の温度で再加熱し完全に融着させたのち急冷する方法、(3)ポリエステルフィルムを融点～融点+160℃に加熱された金属板にラミネートし急冷する方法(特開昭58-82717号公報)などがある。

これらの方法でラミネートされた二軸配向ポリエステルフィルム貼合せ鋼板を用いて深絞り加工、

例えば2.0を超えるような絞り比で加工した場合、ポリエステルフィルムにクラック状の裂け目が入り耐蝕性が悪くなる。

(問題点を解決するための手段)

この欠点を解消するために鋭意検討した結果、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明の金属貼合せ用ポリエステルフィルムは、二軸配向ポリエステルフィルムであって、密度が1.385以上であり、面配向係数 $f_p$ が0.130以上、0.160未満であることを特徴とするものである。

本発明に使用するポリエステルとは、ジカルボン酸とジオールの縮重合で得られる線状熱可塑性ポリエステルであり、ポリエチレンテレフタレートで代表されるものである。

ここでいうジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸、デカンジカルボン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの単独

又は混合物であり、ジオールとしては、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、デカンジオール、シクロヘキサジオール、2-エチル-2-ブチル-1-プロパジオールなどの単独又は混合物である。

また、2種以上のジカルボン酸やジオールの共重合体やジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどの他のモノマーやポリマーとの共重合体などにしてもよい。

また、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、無機粒子、有機滑剤、顔料、帯電防止剤などの添加剤を分散、配合することができる。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、上記ポリエステルをフィルム状に成形し二軸延伸したものである。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムの密度は1.385以上でなければならない。密度が1.385未満であると結晶化が不十分であり、ガス

透過量が多くなり、特に水蒸気透過量が多くなると缶内部のサビ発生につながる。また加熱収縮率も高くなり、金属との貼合せ時熱収縮じわの原因にもなる。

なお、密度は次のようにして測定する。四塩化炭素とn-ヘプタンの混合液で密度勾配管をつくり、試料を投入して測定する。測定温度は25℃である。

また、本発明の二軸配向ポリエステルフィルムの面配向係数 $f_p$ は、0.130以上、0.160未満でなければならず、好ましくは0.130以上、0.150以下である。

面配向係数 $f_p$ が0.130未満になると、配向度が低く、本来の二軸配向ポリエステルフィルム特有の機械的特性、耐熱性が悪くなり、生産効率も悪くなる。一方、面配向係数 $f_p$ が0.160を超えると、金属との貼合せ後、深絞り加工を施した際、ポリエステルフィルムにクラックが発生し、耐蝕性が悪くなり、商品価値がなくなってしまう。

ここで、面配向係数 $f_p$ とは、次式により定義されるものである。

$$f_p = (n_1 + n_2) / 2 - n_3$$

但し、 $n_1$ ：縦方向の屈折率

$n_2$ ：横方向の屈折率

$n_3$ ：厚み方向の屈折率

なお、屈折率は次のようにして測定する。アップの屈折計の接眼側に偏光板アナライザーを取付け、単色光NaD線で縦、横、厚さの三軸方向の屈折率を測定する。マウント液はヨウ化メチレンを用いる。測定温度は25℃である。

従来の二軸配向ポリエステルフィルムは、ポリエチレンテレフタレートフィルムで代表されるように、機械的特性、耐熱性、寸法安定性などが非常に優れている。しかし、金属と貼合せて絞り加工を行う場合、絞り比が2.0を越えるとフィルムにクラックが入るようになる。本発明のフィルムはこれらの従来の特性を具備しつつ、絞り比2.0を越えるような加工に耐え得る特殊なフィルムであるが、当然従来とは異なった製造方法を採用

せねばならない。すなわち、この特殊なフィルムの製造方法としては、低配向化、例えばポリエチレンテレフタレートの逐次二軸延伸の場合、第一の延伸を90℃を越える温度で通常より低倍率の2～3倍に延伸し、次いで直角方向に2～3倍に延伸する。3倍を越えると面配向係数 $f_p$ が0.160を越えるため良くない。2倍未満ではフィルムの厚み減がひどくなり商品価値を損なってしまふ。また、主成分がエチレングリコールとテレフタル酸又はその誘導体から得られるポリエチレンテレフタレートの場合、フタングオール、ヘキサングオールなどのジオールやアジピン酸、イソフタル酸などを共重合させる共重合がさらに非常に有効である。この場合の延伸倍率は3倍を越えても本発明の範囲を満足することが出来る。二軸延伸後の熱処理は180～240℃が好ましく、180℃未満では寸法安定性が悪くなり、金属との貼合せ時、しわなどが発生し作業性が悪くなり好ましくない。

フィルム厚みは、特に限定するものではないが、

通常6～250 $\mu$ mであり、好ましくは12～50 $\mu$ mである。12 $\mu$ m未満では深絞り後さらにフィルム厚みが薄くなりピンホールや発錆の危険性があり、50 $\mu$ mを越えるとこのような危険性はないが、過剰品質となり経済的でない。

#### (実施例)

##### 実施例1

ポリエチレンテレフタレートを285℃の温度で溶融押出しし、厚み108 $\mu$ mの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを延伸温度95℃で縦方向に2.7倍、横方向に105℃で2.6倍に延伸した後、210℃で熱処理し厚み16 $\mu$ mのフィルムを得た。

##### 実施例2

実施例1と同様にして厚み144 $\mu$ mの未延伸フィルムを得、これを縦方向に95℃で3.0倍、横方向に105℃で3.0倍に延伸した後、210℃で熱処理し厚み16 $\mu$ mのフィルムを得た。

##### 比較例1

実施例1と同様にして厚み196 $\mu$ mの未延伸

フィルムを得、これを縦方向に90℃で3.6倍、横方向に105℃で3.6倍に延伸した後、210℃で熱処理し厚み16 $\mu$ mのフィルムを得た。

##### 実施例3

エチレンイソフタレートの繰返し単位を5モル%含むポリエチレンテレフタレートイソフタレート共重合体を280℃の温度で溶融押出しし、厚み196 $\mu$ mの未延伸フィルムを得た。これを縦方向に90℃で3.5倍、横方向に105℃で3.5倍に延伸した後、215℃で熱処理し厚み16 $\mu$ mのフィルムを得た。

##### 比較例2

エチレンイソフタレートの繰返し単位を10モル%含むポリエチレンテレフタレートイソフタレート共重合体を275℃の温度で溶融押出しし、実施例3と同様の方法で厚み16 $\mu$ mのフィルムを得た。

##### 実施例4

ジオールとしてはエチレングリコールと5モル%のシクロヘキサングリメタノール、ジカルボン酸

としてテレフタル酸とからなる共重合体を280℃の温度で溶融押出しし、厚み196μmの未延伸フィルムを得た。これを実施例3と同様の方法で厚み16μmのフィルムを得た。

実施例1~4、比較例1~2のフィルムを300℃に加熱したティンフリースチールと貼合せ、冷却した後、絞り比2.7で深絞り容器とした。それぞれのフィルムの屈折率、面配向係数及び密度、並びに貼合せ時の作業性及び深絞り後のクラックの状況は第1表のとおりである。

なお、貼合せ時の作業性及び深絞り後のクラックの状況の評価基準は次のとおりである。

(1) 貼合せ時の作業性

○：金属との貼合せ時、フィルムにしわの発生がなく外観が美麗。

×：金属との貼合せ時、フィルムにしわが入り、外観が良くない。

(2) 深絞り後のクラックの状況

○：絞り比3.0の場合でも深絞り後、フィルムにクラックを生じない。

○：絞り比3.0でフィルムにややクラックは入るが、絞り比2.5ではクラックは入らない。

×：絞り比2.5でもフィルムにクラックが入る。

但し、

$$\text{絞り比} = \frac{\text{フィルム貼合せ金属板の絞り前の径}}{\text{絞り製品の径}}$$

第1表

	屈 折 率			面配向係数 $f_p$	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	貼合せ時の 作業性	深絞り後の クラックの状況
	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>				
実施例1	1.6457	1.6347	1.5016	0.1466	1.3968	○	○
実施例2	1.6422	1.6612	1.4982	0.1535	1.3967	○	○
実施例3	1.6563	1.6386	1.5036	0.1439	1.3953	○	○
実施例4	1.6351	1.6503	1.5095	0.1332	1.3937	○	○
比較例1	1.6548	1.6542	1.4920	0.1625	1.3964	○	×
比較例2	1.6262	1.6468	1.5174	0.1191	1.3905	×	○

(発明の効果)

本発明の金属貼合せ用ポリエステルフィルムは、金属板と貼合わせた後、金属缶とするための深絞り加工に耐え得る。例えば、金属板と貼合せて2.0を超えるような絞り比で加工しても、クラック状の裂け目の入ることが少ない。

特許出願人 東レ株式会社

手続補正書

昭和 年 62.8.28 日

(1) 明細書第11頁第7行に、  
「絞り比2.7で」とあるのを、  
「絞り比2.5～3.0で」と補正する。

特許庁長官 小川 邦夫 殿



1 事件の表示

昭和62年特許願第179862号

2 発明の名称

金属貼合せ用ポリエステルフィルム

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

名称 (315) 東レ株式会社

代表取締役社長 前田 勝之助



4 補正命令の日付 自発

5 補正の対象

明細書「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容

